

Abstract (Basic): JP 2001139345 A

NOVELTY - The lead-free low melting point glass comprises (in mol%) silica, boron trioxide, zinc oxide, bismuth oxide, lithium oxide, sodium oxide, potassium oxide, magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, aluminum oxide, zirconium oxide, tin oxide and cerium oxide which satisfy specific relationship.

DETAILED DESCRIPTION - The lead-free low melting point glass comprises (in mol%) silica (SiO_2) (2-20), boron trioxide (B_2O_3) (15-35), zinc oxide (ZnO) (20-50), bismuth oxide (Bi_2O_3) (1-18), lithium oxide (Li_2O) (0-15), sodium oxide (Na_2O) (0-15), potassium oxide (K_2O) (0-15), magnesium oxide (MgO) (0-20), calcium oxide (CaO) (0-20), strontium oxide (SrO) (0-20), barium oxide (BaO) (0-20), aluminum oxide (Al_2O_3) (0-8), zirconium oxide (ZrO_2) (0-8), tin oxide (SnO_2) (0-8) and cerium oxide (CeO_2) (0-8). The low melting glass satisfies the relationship of $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}=2-15$ mol%, $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}=0-22$ mol% and $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2+\text{CeO}_2=0-8$ mol%. An INDEPENDENT CLAIM is also included for a glass frit using lead-free low melting glass.

USE - For sealing in plasma display panel, fluorescent display tube, cover and partition formation.

ADVANTAGE - The glass is free of lead and color tone. A glass frit without is obtained effectively.

pp; 7 DwgNo 0/0

Title Terms: LEAD; FREE; GLASS; COMPRISE; PRESET; AMOUNT; SILICON; BORON; ZINC; BISMUTH; SODIUM; POTASSIUM; CALCIUM; MAGNESIUM; STRONTIUM; BARIUM; ZIRCONIUM; TIN; CERIUM; SATISFY; SPECIFIC; RELATED

Derwent Class: V05

International Patent Class (Main): C03C-008/04

File Segment: EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139345

(P2001-139345A)

(43) 公開日 平成13年 5 月22日 (2001. 5. 22)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 3 C 8/04

識別記号

F I

C 0 3 C 8/04

テームコード* (参考)

4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-319998

(22) 出願日 平成11年11月10日 (1999. 11. 10)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 堂谷 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 白井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 山中 一彦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛低融点ガラスおよびガラスフリット

(57) 【要約】

【課題】 プラズマディスプレイパネル、蛍光表示管等の封着、被覆等に使用でき、その焼成物が無色または低着色である無鉛低融点ガラスを得る。

【解決手段】 モル%表示で、 SiO_2 : 2~20、 B_2O_3 : 15~35、 ZnO : 20~50、 Bi_2O_3 : 1~18、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: 2~15、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$: 0~22、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2+\text{CeO}_2$: 0~8、からなる無鉛低融点ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記酸化物基準のモル%表示で、

SiO ₂	2～20、
B ₂ O ₃	15～35、
ZnO	20～50、
Bi ₂ O ₃	1～18、
Li ₂ O	0～15、
Na ₂ O	0～15、
K ₂ O	0～15、
MgO	0～20、
CaO	0～20、
SrO	0～20、
BaO	0～20、
Al ₂ O ₃	0～8、
ZrO ₂	0～8、
SnO ₂	0～8、
CeO ₂	0～8、

から実質的になり、Li₂O+Na₂O+K₂Oが2～15モル%であり、かつ、MgO+CaO+SrO+BaOが0～22モル%であり、かつ、Al₂O₃+ZrO₂+SnO₂+CeO₂が0～8モル%である無鉛低融点ガラス。

【請求項2】低膨張セラミックスフィラーおよび耐熱顔料の少なくともいずれか一方と、請求項1に記載の無鉛低融点ガラスの粉末を含有するガラスフリット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル（PDP）、蛍光表示管（VFD）等における封着、被覆、隔壁形成に好適な無鉛低融点ガラスおよびガラスフリットに関する。

【0002】

【従来の技術】PDP、VFDの封着用、被覆用、または隔壁形成用のガラスフリットに用いられるガラス粉末のガラスとして、軟化点が560℃以下であり、焼成時に結晶化しにくく、焼成後のガラスが無色または低着色であり、また、鉛およびカドミウムのいずれも含まない低融点ガラスが求められている。このような無鉛低融点ガラスとして、シリカホウ酸亜鉛系ガラスやホウ酸亜鉛ビスマス系ガラスが考えられる。

【0003】たとえば、特開平2-102147号公報に開示されているシリカホウ酸亜鉛系ガラスのアルカリ金属酸化物含有量を増加させて軟化点を低下させることが考えられるが、この場合、膨張係数が大きくなりすぎる、焼成時に結晶化しやすくなる、等の問題が起るおそれがある。また、特開平7-291656号公報に開示されているホウ酸亜鉛ビスマス系ガラスのBi₂O₃含有量を増加させて軟化点を低下させることも考えられるが、この場合、濃い着色が起るおそれがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の課題を解決する無鉛低融点ガラスおよびガラスフリットの提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記酸化物基準のモル%表示で、SiO₂:2～20、B₂O₃:15～35、ZnO:20～50、Bi₂O₃:1～18、Li₂O:0～15、Na₂O:0～15、K₂O:0～15、MgO:0～20、CaO:0～20、SrO:0～20、BaO:0～20、Al₂O₃:0～8、ZrO₂:0～8、SnO₂:0～8、CeO₂:0～8、から実質的になり、Li₂O+Na₂O+K₂Oが2～15モル%であり、かつ、MgO+CaO+SrO+BaOが0～22モル%であり、かつ、Al₂O₃+ZrO₂+SnO₂+CeO₂が0～8モル%である無鉛低融点ガラス、および、低膨張セラミックスフィラーおよび耐熱顔料の少なくともいずれか一方と、前記無鉛低融点ガラスの粉末を含有するガラスフリットを提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の無鉛低融点ガラス（以下単に本発明のガラスという。）を、封着、被覆、または隔壁形成に用いるときは、粉末化して使用される。この粉末化されたガラスは通常、必要に応じて低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料、等と混合され、次にビヒクルと混練してペースト化される。このガラスペーストは下地のガラスの所定部位に塗布され、焼成される。ここでいう下地のガラスは、ガラスの上に透明電導膜等が被覆されているものも含む。

【0007】本発明のガラスの軟化点（T_s）は560℃以下であることが好ましい。560℃超では、PDP、VFD等の封着、被覆、または隔壁形成に用いることが困難になるおそれがある。より好ましくは550℃以下である。

【0008】本発明のガラスの結晶化温度（T_c）はT_sよりも50℃以上高いことが好ましい。ここで、T_cは示差熱分析（DTA）によって得られる結晶化ピーク温度であり、結晶化ピークが認められない場合は、T_c=∞とする。T_cとT_sの差（T_c-T_s）が50℃未満では焼成時に結晶化しやすくなるおそれがある。（T_c-T_s）は60℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることが特に好ましい。前記結晶化ピークが認められず、（T_c-T_s）が∞となることが最も好ましい。

【0009】本発明のガラスの50～350℃における平均線膨張係数は120×10⁻⁷/℃以下であることが好ましい。120×10⁻⁷/℃超では、後述の本発明のガラスフリットの焼成物の前記平均線膨張係数が大きくなりすぎるおそれがある。より好ましくは110×10⁻⁷/℃以下、特に好ましくは100×10⁻⁷/℃以下である。以下、50～350℃における平均線膨張係数を

単に膨張係数という。

【0010】次に、本発明のガラスの組成について、モル%を単に%と記して以下に説明する。 SiO_2 はネットワークフォーマであり必須である。2%未満ではガラス化が困難になる。好ましくは3%以上、より好ましくは4%以上、さらに好ましくは5%以上、特に好ましくは10%以上である。20%超では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは19%以下、より好ましくは14%以下である。

【0011】 B_2O_3 はガラスを安定化し、また流動性を増加させる成分であり、必須である。15%未満ではガラス化が困難になる。好ましくは18%以上、より好ましくは21%以上である。35%超では化学的耐久性が低下する。好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下である。

【0012】 ZnO は軟化点を下げ、また失透を抑制する成分であり、必須である。20%未満では軟化点が高くなりすぎ、また失透しやすくなる。好ましくは30%以上、より好ましくは32%以上、特に好ましくは35%以上である。50%超ではガラス化が困難になる。好ましくは48%以下、より好ましくは45%以下である。

【0013】 Bi_2O_3 は軟化点を下げ流動性を増加させる成分であり、必須である。1%未満では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは2%以上、より好ましくは3%以上である。18%超では化学的耐久性が低下する、または濃い着色が起る。好ましくは16%以下、より好ましくは15%以下、特に好ましくは14%以下である。

【0014】 Li_2O 、 Na_2O および K_2O はいずれも軟化点を下げ流動性を増加させる成分であり、これら3成分のうちの1種以上を含有しなければならない。 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量はそれぞれ15%以下でなければならない。15%超では膨張係数が大きくなりすぎる、または化学的耐久性が低下する。好ましくは10%以下である。

【0015】 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量の合計(R_2O 計)は2~15%の範囲になければならない。2%未満では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは4%以上である。 Bi_2O_3 の含有量が6%以下の場合には、 R_2O 計が4%以上であることが特に望まれる。 R_2O 計が15%超では膨張係数が大きくなりすぎる、または化学的耐久性が低下する。好ましくは10%以下である。

【0016】 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO はいずれも必須ではないが、失透を抑制するために、または焼成時の結晶化を抑制するために、それぞれ20%まで含有してもよい。20%超ではガラス化が困難になるおそれがある、または軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは15%以下、特に好ましくは12%以下である。

【0017】 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうちの1種以上を含有する場合、その含有量の合計は22%以下でなければならない。22%超ではガラス化が困難になるおそれがある、または軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、特に好ましくは14%以下である。

【0018】 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 および CeO_2 はいずれも必須ではないが、膨張係数を低下させる効果、または、化学的耐久性を高くする効果を有し、それぞれ8%まで含有してもよい。8%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは6%以下、特に好ましくは5%以下である。

【0019】 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 のうちの1種以上を含有する場合、その含有量の合計は8%以下でなければならない。8%超では軟化点が高くなりすぎるおそれがある。より好ましくは7%以下、特に好ましくは6%以下である。 SnO_2 および CeO_2 は、上記効果の他に Bi_2O_3 含有に伴う着色を低減させる効果を有する。 Bi_2O_3 の含有量が6%以上である場合、 SnO_2 および CeO_2 の少なくともいずれか一方を含有することが好ましい。

【0020】 SnO_2 および CeO_2 のうちの1種以上を含有する場合、その含有量の合計は0.1%以上であることが好ましい。0.1%未満では上記効果が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは0.3%以上、特に好ましくは0.5%以上である。 SnO_2 および CeO_2 のいずれも含有しない場合、 Bi_2O_3 の含有量は6%未満であることが好ましい。より好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下、最も好ましくは3%以下である。

【0021】本発明のガラスは実質的に上記成分からなるが、これ以外の成分を合計で5モル%まで含有してもよい。このような成分として、 La_2O_3 等の希土類酸化物、 P_2O_5 、 TiO_2 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 GeO_2 、 Y_2O_3 、 MoO_3 、 Rh_2O_3 、 Ag_2O 、 In_2O_3 、 TeO_2 、 WO_3 、 ReO_2 、が例示される。なお、 PbO 、 CdO 、 V_2O_5 についてはいずれも実質的に含有せず、不純物レベル以下である。

【0022】本発明のガラスフリットは本発明のガラスの粉末を含有し、この他に、低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料のうちの少なくとも一方を含有する。ここでいう低膨張セラミックスフィラーは、膨張係数が $70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であるセラミックスフィラーであり、アルミナ、ムライト、ジルコン、コーディエライト、チタン酸アルミニウム、 β -スポデューメン、 α -石英、 β -石英固溶体および β -ユークリプタイトから選ばれる1種以上の粉末であることが、取り扱いやすさまたは入手しやすさの点から好ましい。また、耐熱顔料として、たとえばチタニア等の白色顔料、 Fe-Mn 複酸化物系、 Fe-Co-Cr 複酸化物系、 Fe-Mn-Al 複

酸化物系等の黒色顔料が挙げられる。

【0023】本発明のガラスフリットを焼成して得られる焼成物の膨張係数は $60 \times 10^{-7} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。膨張係数がこの範囲外では焼成物と下地のガラスとの膨張マッチングが困難になるおそれがある。

【0024】次に本発明のガラスフリットの組成について説明する。本発明のガラスの粉末は必須である。その含有量は50～99.9体積%であることが好ましい。50体積%未満ではガラスフリットの焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは55体積%以上、特に好ましくは60体積%以上である。また、その含有量が99.9体積%超では、低膨張セラミックスフィラーまたは耐熱顔料の含有量が小さくなりすぎる。より好ましくは99体積%以下、特に好ましくは98体積%以下である。

【0025】低膨張セラミックスフィラーは、膨張係数を小さくするために50体積%まで含有してもよい。50体積%超では焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそれがある。より好ましくは45体積%以下、特に好ましくは40体積%以下である。また、低膨張セラミックスフィラーを含有する場合はその含有量は1体積%以上であることがより好ましく、2体積%以上であることが特に好ましい。耐熱顔料は、必要に応じて40体積%まで含有してもよい。40体積%超では焼成時の流動性が小さくなりすぎるおそれがある。

【0026】低膨張セラミックスフィラー、耐熱顔料のうちの少なくとも一方を含有しなければならないが、両者の含有量の合計は0.1～50体積%であることが好ましい。より好ましくは1～45体積%、特に好ましくは2～40体積%である。

【0027】本発明のガラスフリットは、通常はビヒクルと混合してガラスペーストとされる。ビヒクルとの混合は、乳鉢、三本ロール、等を用いて行われる。このガラスペーストをスクリーン印刷等の方法により下地のガラス、たとえばガラス基板またはガラス基板上に形成された薄膜の所定部位に塗布し、620℃以下、たとえば570℃で焼成し、封着、被覆、隔壁形成、等を行う。前記ビヒクルとしては、エチルセルロース、ニトロセルロース、等の樹脂を、 α -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、酢酸イソペンチル、等の溶剤に溶解したものが通常用いられる。

【0028】

【実施例】表の $\text{SiO}_2 \sim \text{CeO}_2$ の欄にモル%表示で示した組成となるように原料を調合、混合して白金つばに入れ、1300℃に加熱し30分間熔融した。次いで

熔融ガラスをステンレス製ローラに流し込んでフレーク化した。得られたフレーク状のガラスをアルミナ製ボールミルで105分間粉碎してガラス粉末とした。

【0029】得られたガラス粉末について、ガラス転移点 T_g （単位：℃）、軟化点 T_s （単位：℃）、結晶化ピーク温度 T_c （単位：℃）、膨張係数 α （単位： $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）、溶出量 Q （%）、フローボタン径 D （単位：mm）、フローボタン外観、フローボタン着色性を測定・評価した。その方法を以下に、結果を表に示す。例1～12は実施例、例13、14は比較例である。

【0030】ガラス転移点、軟化点、結晶化ピーク温度：平均粒径が10～20 μm のガラス粉末を試料として示差熱分析により昇温速度10℃/分で室温から800℃までの範囲で測定した。なお、アルミナ粉末を標準物質とした。結晶化ピークが認められないものの結晶化ピーク温度は ∞ とした。

【0031】膨張係数：前記熔融ガラスをステンレス製板の上に流し出し、ガラス転移点近傍で徐冷した。徐冷したガラスを直径2mm、長さ20mmの棒状に加工したものを試料とし、石英ガラスを標準試料として、示差熱膨張計により50～350℃の範囲における平均線膨張係数を測定した。

【0032】溶出量：膨張係数測定用試料と同じ試料を80℃の水に24時間浸漬し、浸漬前後の試料重量から重量減少率を算出し、これを%表示とした。この溶出量は化学的耐久性の指標であり、0.1%以下であることが好ましく、0.02%以下であることがより好ましく、0.01%未満であることが特に好ましい。

【0033】フローボタン径：ガラス粉末4gを直径12.7mmの円柱状に加圧成形したものを試料とし、これを560℃に10分間保持した。この加熱処理後の試料の直径を測定した。この直径は12mm以上であることが好ましく、14mm以上であることがより好ましい。なお、例14のガラスの粉末は前記加熱処理によっては焼結せず、フローボタン径を測定できなかった。

【0034】フローボタン外観：フローボタン径の測定によって得られた前記加熱処理後の試料の外観を観察した。光沢があることが好ましい。光沢があるものを○、不透明であり光沢がないものを×、でそれぞれ示した。

【0035】フローボタン着色性：フローボタン径の測定によって得られた前記加熱処理後の試料の着色の程度を観察した。無色またはほとんど無色のものを○、少し着色が認められるものを△、でそれぞれ示した。

【0036】

【表1】

10

20

30

40

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
SiO ₂	13.0	10.0	10.5	11.0	11.1	11.0	12.0
B ₂ O ₃	24.0	23.0	24.2	24.0	22.1	24.0	23.0
ZnO	32.0	48.0	41.1	48.0	40.2	42.0	44.0
Bi ₂ O ₃	15.0	14.0	8.4	12.0	10.7	7.0	7.0
Na ₂ O		2.0	8.4		3.2	5.0	5.0
K ₂ O	7.0		2.1	4.0	2.8	4.0	3.0
MgO					6.0		
CaO			4.2				
SrO	8.0					6.0	6.0
BaO					2.1		
Al ₂ O ₃					1.3		
ZrO ₂		2.0					
SnO ₂	1.0	1.0	0.5	1.0	0.4	1.0	
CeO ₂			0.5				
T _g	428	438	424	440	450	424	434
T _g	536	546	535	554	545	552	544
T _g	∞	758	∞	686	643	709	676
α	97	78	95	80	88	91	91
Q _d	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
D	17	14	18	14	14	15	15
外觀	○	○	○	○	○	○	○
着色	○	○	○	○	○	○	△

【0037】

【表2】

	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
SiO ₂	4.0	10.0	12.1	14.0	18.4	13.0	3.0
B ₂ O ₃	33.0	23.0	23.8	23.0	21.4	26.1	36.0
ZnO	38.0	39.0	43.3	44.0	38.8	47.8	36.0
Bi ₂ O ₃	8.0	8.0	3.8	3.0	2.0		5.0
Li ₂ O		1.0				4.4	
Na ₂ O	3.0	7.0	3.5	9.0	8.2	4.4	
K ₂ O	2.0	2.0	3.2	1.0	7.1	4.3	
MgO			6.4				
CaO	12.0	4.0		6.0			21.0
BaO			2.3		4.1		
Al ₂ O ₃		5.0	1.4				
SnO ₂		0.5	0.3				
CoO ₂		0.5					
T _g	447	441	470	443	419	437	498
T _g	551	546	563	557	546	542	599
T _g	634	666	722	751	761	600	694
α	88	88	79	84	106	78	79
Q _d	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.02	<0.01
D	14	15	12	14	17	12	—
外観	○	○	○	○	○	×	—
着色	△	○	○	○	○	○	△

【0038】次に、例5のガラスの粉末（平均粒径3.5 μm）、アルミナの粉末（平均粒径1 μm）およびタニヤ粉末（平均粒径0.5 μm）を体積比74:21:5で混合したガラスフリット100gと、α-テルピネオールにエチルセルロースを溶解した有機ビヒクル25gとを混練しガラスペーストを作製した。このガラスペーストを用いたPDPの隔壁形成を以下のようにして行った。

【0039】ソーダライムシリカガラス基板に前記ガラスペーストをブレードコートし、120℃で30分間乾燥して厚さ200 μmの層を形成した。この層の上にドライフィルムレジスト（東京応化工業社製 BF-603）をラミネートし、隔壁パターンの露光マスクをセットして、250 mJ/cm²で露光した。これを濃度3 g/Lの炭酸ナトリウム水溶液で現像し、次に、研磨剤（不二製作所社製 S4#600）を噴出圧力0.2 M*40

*Paで吹き付けるサンドブラストにより切削した。切削後、残ったドライフィルムを10 g/Lの水酸化ナトリウム水溶液で剥離した。

【0040】次に、570℃で10分間焼成し隔壁を形成した。隔壁が形成されたガラス基板を切断し、隔壁断面を電子顕微鏡で観察した。断面には大きさが3 μm以上の空隙は認められず、隔壁は緻密であった。また、隔壁形状も良好であった。

【0041】

【発明の効果】本発明のガラスを用いることにより、PDP、VFD、等における封着、被覆、隔壁形成、等に行うことができる無色または低着色の焼成物が得られる。また、本発明のガラスフリットを用いることにより、PDP、VFD、等における封着、被覆、隔壁形成を、色調の自由度を維持しつつ行える。

フロントページの続き

(72)発明者 真鍋 恒夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4G062 AA09 BB05 DA03 DA04 DB01
DB02 DB03 DC04 DC05 DD01
DE04 DE05 DF01 EA01 EA02
EA03 EA04 EB01 EB02 EB03
EB04 EC01 EC02 EC03 EC04
ED01 ED02 ED03 ED04 EE01
EE02 EE03 EE04 EF01 EF02
EF03 EF04 EG01 EG02 EG03
EG04 FA01 FB01 FC01 FC02
FC03 FD01 FE01 FE02 FE03
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 FL02 FL03 GA03 GA04
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
HH03 HH05 HH07 HH09 HH11
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM08
MM31 NN32